

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-251533

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

H01B 1/08
B01D 53/22
B01D 71/02
G01N 27/409
H01G 4/33
H01J 17/06
H01M 4/86

(21)Application number : 11-046552

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 24.02.1999

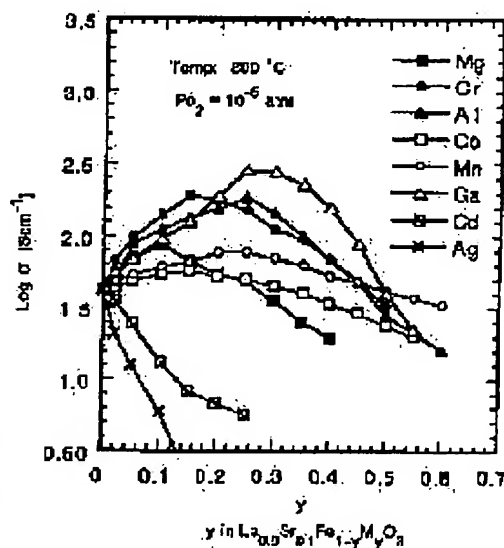
(72)Inventor : AKIKUSA JUN
KOMADA KIICHI

(54) OXIDE-ION MIXED CONDUCTOR AND ITS APPLICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a relatively inexpensive air electrode material for a solid- oxide-type fuel cell.

SOLUTION: This oxide-ion mixed conductor has a composition represented by a formula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, where x is 0.02-0.50, M is one or more of Mg, Cr, Al, Ga, y is 0.02-0.25 for M=Mg, 0.02-0.50 for M=Cr, 0.02-0.45 for M=Al, 0.02-0.50 for M=Ga, and total of ys is not more than 0.55 for two or more Ms. This oxide-ion mixed conductor has a perovskite-type structure showing a constant and high electric conductivity in a temperature range of 500-1000°C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3456436

[Date of registration] 01.08.2003

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-251533

(P2000-251533A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	7-73-J [*] (参考)
H 0 1 B 1/08		H 0 1 B 1/08	4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	5 C 0 4 0
71/02	5 0 0	71/02	5 E 0 8 2
G 0 1 N 27/409		H 0 1 J 17/08	5 G 3 0 1
H 0 1 G 4/33		H 0 1 M 4/86	T 5 H 0 1 8
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-46552

(22) 出願日 平成11年2月24日 (1999.2.24)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 秋草 順

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 駒田 紀一

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100081352

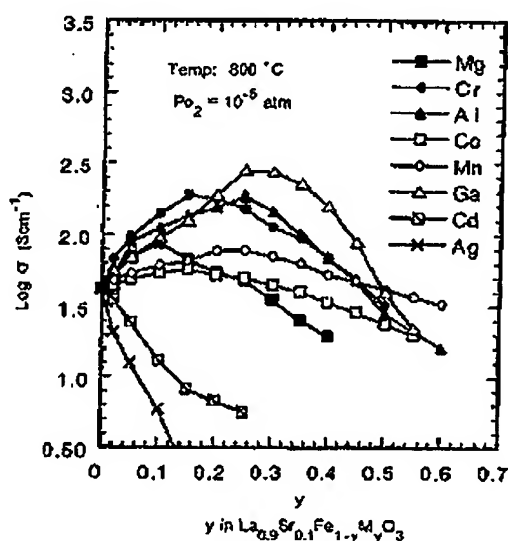
弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物イオン混合伝導体とその用途

(57) 【要約】

【課題】 比較的安価な固体酸化物型燃料電池の空気極材料を提供する。

【解決手段】 一般式: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ で示される組成を持ち、 x は 0.02~0.50、 M は Mg 、 Cr 、 Al 、 Ga の 1 種または 2 種以上であり、 y は、 $M = \text{Mg}$ では 0.02~0.25、 $M = \text{Cr}$ では 0.02~0.50、 $M = \text{Al}$ では 0.02~0.45、 $M = \text{Ga}$ では 0.02~0.50 であり、但し M が 2 種以上の場合の y の合計値は 0.55 以下である。500~1000°C の温度範囲で一定した高い電気伝導率を示すペロブスカイト型構造の酸化物イオン混合伝導体。

(2)

特開2000-251533

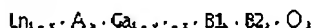
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ で示される組成を持つことを特徴とするペロブスカイト型酸化物イオン混合伝導体。式中、 x は0.02～0.50であり、 M はMn、Cr、Al、Caの1種または2種以上であり、 y は各M元素につき次の通りであり、但しMが2種以上の場合の y の合計値は0.55以下である： $M=\text{Mn}$ 、 $y=0.02\sim0.25$ 、 $M=\text{Cr}$ 、 $y=0.02\sim0.50$ 、 $M=\text{Al}$ 、 $y=0.02\sim0.45$ 、 $M=\text{Ca}$ 、 $y=0.02\sim0.50$ 。

【請求項2】 請求項1記載の酸化物イオン混合伝導体を含む空気極を有することを特徴とする、固体酸化物型燃料電池。

【請求項3】 電解質が下記一般式で示される酸化物イオン伝導体からなる、請求項2記載の固体酸化物型燃料電池。



式中、 $\text{Ln}=\text{La}$ 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm の1種もしくは2種以上； $A=\text{Sr}$ 、 Ca 、 Ba の1種もしくは2種以上； $B1=\text{Mn}$ 、 Al 、 In の1種もしくは2種以上； $B2=\text{Co}$ 、 Fe 、 Ni 、 Cu の1種もしくは2種以上；

$$x'=0.05\sim0.3；$$

$$y'=0.025\sim0.29；$$

$$z'=0.01\sim0.15；$$

$$y'+z'\leq 0.3。$$

【請求項4】 請求項1記載の酸化物イオン混合伝導体からなることを特徴とするガス分離膜。

【請求項5】 請求項1記載の酸化物イオン混合伝導体を含む電極を有することを特徴とする固体電解質型ガスセンサー。

【請求項6】 請求項1記載の酸化物イオン混合伝導体を含む陰極を有することを特徴とする、ガス放電型表示パネル。

【請求項7】 カソード表面に請求項1記載の酸化物イオン混合伝導体からなる薄膜を有することを特徴とする固体電解質型排ガス浄化用素子。

【請求項8】 請求項1記載の酸化物イオン混合伝導体からなる薄膜電極を有することを特徴とする、薄膜キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペロブスカイト型構造をとる新規な酸化物イオン混合伝導体に関する。本発明に係る酸化物イオン混合伝導体は、広い温度範囲で一定した高い電子-酸化物イオン混合伝導による導電性を示し、燃料電池の電極（空気極）をはじめとして各種の用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】酸化物イオン混合伝導体は、電子性電気伝導と酸化物イオン（ O^{2-} ）によるイオン性電気伝導の両者が寄与して電気伝導性を示す材料である。このよう

2

な材料の電子性電気伝導率を σ_e 、イオン性電気伝導率を σ_i とすると、 $\sigma_i / (\sigma_e + \sigma_i)$ の値がイオン輸率、 $\sigma_e / (\sigma_e + \sigma_i)$ の値が電子輸率であり、それぞれ電気伝導率（ $\sigma_e + \sigma_i$ ）に占めるイオン性電気伝導と電子性電気伝導の割合である。このイオン輸率が0.1～0.7の範囲内であれば、混合伝導体と考えることができる。イオン輸率が0.1より低いと電子伝導体として、0.7より高いと酸化物イオン伝導体として扱われる。

【0003】酸化物イオン混合伝導体には、これまで優れた材料がほとんどなかった。例えば、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 または CaO を固溶させた CeO_2 は、酸化性雰囲気中では酸化物イオン伝導体（即ち、酸化物イオン伝導性が支配的）であるが、還元性雰囲気中では、 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ の変化によりn型の電子性電気伝導が現れ、イオン輸率が下がって、混合伝導体となることが知られている。この性質を利用して、固体酸化物型燃料電池（SOFC）の燃料極（アノード）に使用することが検討された。しかし、雰囲気によって結晶格子体積が大きく変化するという問題がある。

【0004】また、還元性雰囲気中混合伝導性を示す材料は上記のように知られているが、酸化性雰囲気中でも優れた混合伝導性を示す材料はこれまでほとんど知られていなかった。このような材料があれば、固体酸化物型燃料電池の空気極（カソード）に有用である。

【0005】固体酸化物型燃料電池の空気極は、高温の $10^{-13} \sim 10^{-18}$ 気圧程度以上の酸素分圧の雰囲気中で化学的に安定で、しかも高い電子性電気伝導を示す材料から構成する必要がある。一般的な金属は使用できないので、導電性のペロブスカイト型酸化物が使用されてきた。従来の空気極材料は主に $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ （ A はSrまたはCa、 B はMnまたはCo）で示される材料である。この種の材料は主として電子性電気伝導を示す材料であり、イオン性電気伝導は非常に小さいため、電極反応が後述するように、空気極、電解質、空気の3相界面近傍に限られ、空気極での分極が大きくなって、電池の出力が低下する原因となっている。

【0006】なお、上記材料の一部を包含するペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ （ M はCo、Ni、Fe、Mn、Cuの1種もしくは2種以上）について、その高い導電性に着目して、上記の空気極以外にも、各種の用途がこれまでに提案されている。

【0007】例えば、特開平4-36552号および5-74352号各公報には、この材料と絶縁性材料との混合物から形成された陰極を備えたガス放電型表示パネルが提案されている。特開平4-298240号には、この材料と白金との混合物を、固体電解質型酸素センサーの電極または燃料電池の空気極に使用することが記載されている。特開平9-299749号公報には、固体電解質素子の両面に電極を形成し、そのカソード電極上に上記材料からなる

(3)

特開2000-251533

3

酸化物薄膜を形成した排ガス浄化用素子が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、500～600℃から1000℃以上という広い温度範囲にわたって良好な電子-酸化物イオン混合伝導性を示し、電気伝導率が高く、その温度変化が小さい、従来になかった優れた性能を持つ、比較的安価な酸化物イオン混合伝導体を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ペロブスカイト型の酸化物イオン伝導体の研究を進める過程で $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ が良好な酸化物イオン混合伝導性を示すことを見出した。そして、この材料のBサイトのFeの一部をMg、Cr、Al、Gaの1種または2種以上で置換すると、その導電性が向上し、上記課題を解決できることを見出した。

【0010】ここに、本発明は、下記一般式(a)で示される組成を持つことを特徴とするペロブスカイト型酸化物イオン混合伝導体である：

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ・・・(a)

上記式中、xは0.02～0.50であり、MはMg、Cr、Al、Gaの1種または2種以上であり、yは各M元素につき次の通りであり、但しMが2種以上の場合のyの合計値は0.55以下である：M=Mg、y=0.02～0.25、M=Cr、y=0.02～0.50、M=Al、y=0.02～0.45、M=Ga、y=0.02～0.50。

【0011】本発明の材料は、500～600℃から1000℃またはそれ以上に及ぶ広い温度範囲で一定した非常に高い電気伝導率（例、100～300 S cm^{-1} ）を示し、かつイオン輸率が0.1～0.3の範囲内であって、酸化物イオン混合伝導体として十分に機能する。

【0012】本発明によればまた、上記酸化物イオン混合伝導体を含む空気極を有する固体酸化物型燃料電池、上記酸化物イオン混合伝導体からなるガス分離膜、上記酸化物イオン混合伝導体を含む電極を有する固体電解質型ガスセンサー、上記酸化物イオン混合伝導体を含む陰極を有するガス放電型表示パネル、上記酸化物イオン混合伝導体からなる薄膜をカソード表面に有する固体電解質型排ガス浄化用素子、上記酸化物イオン混合伝導体からなる薄膜の電極を有する薄膜キャパシタも提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の酸化物イオン伝導体はペロブスカイト型結晶構造を持ち、 ABO_3 で示されるペロブスカイト型結晶のAサイトをLnとSrが、そのBサイトをFeとM元素が占める。

【0014】本来は3価金属が占めるA、B両サイトのうち、Aサイトの一部を2価金属のSrが占め、Bサイトの少なくとも一部を2価金属および/または2価と3価

4

をとるFeが占めることにより酸素空孔を生じ、この酸素空孔により酸化物イオン伝導性が生ずる。従って、酸素原子数はこの酸素空孔の分だけ減少するので、一般式(a)における酸素原子数は実際には3より小さい。しかし、酸素原子数を正確に表示することは困難であるため、便宜上、一般式(a)では酸素原子数を3として表示する。

【0015】(a)式においてM元素を含まない（即ち、y=0）の材料、即ち、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 、 O_3 は、例えば、特開平4-298240号公報に記載されていて公知である。しかし、この材料が酸化物イオン混合伝導体であることは、これまで認識されていなかった。

【0016】この $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 、 O_3 のx値と電気伝導率(σ)との関係（測定条件：温度800℃、酸素分圧 10^{-1} atm）を図1に、x値とイオン輸率（温度800℃）との関係を図2に、それぞれ示す。図1から、Srの添加（x値の増加）により電気伝導率が大きく増大し、特にxが0.02～0.1の範囲ではx値の増加に伴う電気伝導率の増大が大きいことがわかる。図2から、x値が大きくなるとイオン輸率は次第に低下するが、xが0.50まではイオン輸率が0.1以上を保持することがわかる。従って、この材料は、xが0.02～0.50の範囲では、高い電気伝導率を持つ酸化物イオン混合伝導体であることがわかる。

【0017】本発明に係る材料は、図1に示した材料のFeの一部をM元素で置換したものである。このM元素の原子比（前記(a)式のy値）と電気伝導率との関係（測定条件は図1と同じ）を図3に示す。図3からわかるように、M元素が本発明に従ってMg、Cr、Al、またはGaであると、y値の増大に伴って電気伝導率が著しく増大し、少量のM元素の添加で電気伝導率を改善することができる。

【0018】一方、M元素がCoまたはMnであると、その添加に伴って電気伝導率はいくらか増大するが、その増大は小さく、またこれらの高価な元素を比較的多量に添加しないと（y値が大きくなると）増大した電気伝導率を得ることができない。M元素がAgやCdでは、逆にM元素の添加に伴って電気伝導率は著しく低下してしまう。従って、この図から、M元素がMg、Cr、Al、Gaの場合に限って、少量の添加で電気伝導率の著しい向上が見られ、100～300 S cm^{-1} という非常に高い電気伝導率を示す導電性ペロブスカイト型酸化物材料を安価に得ることが可能となることがわかる。

【0019】この図1～図3に示した知見に基づいて、(a)式におけるx、y、およびM元素の恒量を決定した。即ち、x値が0.02より小さいと、電気伝導率が著しく低下し（図1参照）、x値が0.50より高いと、イオン輸率が0.1を下回るようになり（図2参照）、酸化物イオン混合伝導体として機能しなくなる。x値は、電気伝導率の向上効果を考慮すると0.05以上とすることが好ま

(4)

特開2000-251533

5

5

しく、また上限については、なるべく高いイオン輸率を確保するように0.3以下とすることが好ましい。より好ましいx値は0.08~0.25の範囲内である。

【0020】y値については、M元素の種類によってy値に対する電気伝導率の変動の挙動が異なるので、図3から、y=0の場合に比べて有意な電気伝導率の改善が得られるようにM元素ごとにy値の範囲を上記のように決定した。各元素のy値の範囲を外れるとy=0の場合に比べて有意な電気伝導率の増大は得られない。y値の好ましい範囲は次の通りである。

【0021】M=Mg, y=0.05~0.15, M=Cr, y=0.10~0.30, M=Al, y=0.15~0.30, M=Ca, y=0.20~0.40

【0022】本発明に係る材料の電気伝導率の温度依存性を図4に示す。図4は、その横軸の値が大きいほど低温であり、具体的には左から1000℃、900℃、800℃、700℃、600℃および500℃の各温度でのプロットである。この図からわかるように、LaFeO₃では温度が低くなると電気伝導率がいくらか低下するのに対し、LaSrFeO₃系では少なくとも500~900℃の温度範囲で電気伝導率が温度変化に関係なく一定である。従って、本発明の酸化物イオン混合伝導体は電気伝導率の温度依存性が非常に小さく、その非常に高い電気伝導率をどの温度でもほぼ一定して示すという利点がある。

【0023】イオン性電気伝導材料では、多くの場合、電気伝導率は温度依存性が大きく、温度が低下すると伝導率も低下するのが普通である。従って、これとは異なる電気伝導率の温度変化を示す本発明のペロブスカイト型材料の電気伝導性には、酸化物イオンによるイオン性電気伝導だけでなく、電子性電気伝導もかなり寄与していることが考えられる。

【0024】この点を確かめるために、本発明に係る材料のイオン輸率を、酸素濃度電池の起電力を測定した後述する実施例に記載の方法により異なる温度で測定した結果を図5に示す。

【0025】図5に示すように、本発明の材料は、温度が450℃から800℃まで上昇するにつれてイオン輸率が増大し、800℃より高温ではイオン輸率の増大はわずかなるが、逆にイオン輸率がやや低下するという挙動を示す。前述したように、イオン性電気伝導は温度低下と共に低下するが、本発明の材料では、温度が低下するとイオン輸率が下がって電気伝導性の割合が大きくなるため、温度に関係なくほぼ一定した電気伝導率を示すものと考えられる。M元素の種類によっては、低温側でイオン輸率が0.1より低くなるので、酸化物イオン混合伝導体として使用する場合には、使用温度をイオン輸率が0.1以上となる温度に設定する。

【0026】本発明の酸化物イオン混合伝導体は、成分元素の各酸化物の粉末を所定の配合割合でよく混合した混合物を適宜手段で成形し、焼結させることにより製造

できる。原料粉末としては、酸化物以外に、焼成中に熱分解して酸化物になる前駆物質（例、炭酸塩、カルボン酸塩等）も使用できる。焼結のための焼成温度は1100℃以上、好ましくは1200℃以上であり、焼成時間は数時間ないし数十時間である。焼成時間を短縮するため、原料混合物を焼結温度より低温で予備焼成してもよい。この予備焼成は、例えば、500~1200℃で1~10時間程度加熱することにより実施できる。予備焼成した混合物を、必要であれば粉砕した後、成形し、最終的に焼結させる。成形は、一軸圧縮成形、静水圧プレス、押出し成形、テープキャスト成形などの適宜の粉体成形手段を採用できる。予備焼成も含めて焼成雰囲気は、空気等の酸化性雰囲気か不活性ガス雰囲気か好ましい。

【0027】本発明の一般式(a)で示される酸化物イオン混合伝導体は、Bサイトに主に安価なFeからなるので比較的安価であるにもかかわらず、原料コストの高いLaCoO₃やLaMnO₃と同レベルの高い電気伝導率を示し、しかも電子伝導性に加えて酸化物イオン伝導性も示す酸化物イオン混合伝導体である。従って、この材料は、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の電極、特に空気極(カソード)の材料として有用であり、固体酸化物型燃料電池の製造コストの低下が見込まれる。その場合の燃料電池の他の要素、即ち、電解質や燃料極(アノード)の材料は特に制限されない。例えば、電解質としては、従来より主に使用されてきた安定化ジルコニア、特にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を使用することができる。燃料極はNi金属のほか、Ni-YSZ、Ni-CeO₂等のサーメットも使用できる。

【0028】本発明の酸化物イオン混合伝導体を空気極とするSOFCにおいて、特に好ましい電解質と燃料極の材料は次の通りである。

【0029】好ましい電解質材料は、下記一般式(b)で示されるペロブスカイト型酸化物からなる酸化物イオン伝導体である。

【0030】

$$\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Ca}_{1-y}\text{B}_1\text{B}_2\text{O}_3 \quad \cdots (b)$$

式中、Ln=La, Ce, Pr, Nd, Smの1種もしくは2種以上；A=Sr, Ca, Baの1種もしくは2種以上；B1=Mg, Al, Inの1種もしくは2種以上；B2=Co, Fe, Ni, Cuの1種もしくは2種以上；

$x'=0.05\sim0.3$ ；

$y'=0.025\sim0.29$ ；

$z'=0.01\sim0.15$ ；

$y'+z'\leq 0.3$ 。

【0031】この酸化物は、本発明の空気極に適した酸化物イオン混合伝導体と同じペロブスカイト型結晶構造のものである。この一般式(b)で示される酸化物では、BサイトにB1とB2の2種類のドーパ元素を含有し、2元素の種類により伝導性の温度特性が変化するので、SOFCの作動温度に応じてB2元素を選択すればよい。例えば、

(5)

特開2000-251533

7

コジェネレーションとして排ガスによるタービン発電を同時に行う場合には、1000℃前後の高い作動温度が好ましいので、このような高温で高いイオン性電気伝導を示す、B2原子がCoまたFe、特にCoである5元素酸化物を電解質に使用することが好ましい。一方、作動温度が800℃程度であれば、上記以外にB2原子がNiであるものも使用でき、さらに作動温度が600℃以下であればB2原子がCuであるものも使用できる。

【0032】SOFCは電解質の抵抗損による電圧降下が大きく、薄膜は高出力が得られる。そのため、電解質のYSZは30～50μm程度の薄膜で使われている。しかし、それでもなおYSZの酸化物イオン伝導度が小さいため、実用上十分な性能を得るために約1000℃に加熱する必要がある。膜厚30μm程度のYSZで作動温度1000℃における実用的な出力密度は、0.35 W/cm²程度と報告されている。これより電池の出力を高くするか、作動温度を低くするために、数μmないし10μm程度という薄さのYSZ薄膜を使用した実験例が報告されているが、このような薄膜では電解質に求められるガス不透過性が不確実となり、信頼性の面で望ましくない。

【0033】一般式(b)で示される上記の5元素酸化物は、広い温度範囲でYSZより著しく高い酸化物イオン伝導性を示すため、例えば厚さ0.5mm(=500μm)という焼結法で製造可能な厚膜の電解質を用いてSOFCを構成した場合でも、上記のYSZ薄膜より高い出力を得ることができる。この場合の最大出力密度は、B2原子の種類や原子比によっても異なるが、30μm厚のYSZ薄膜を用いたSOFCと比べて、作動温度1000℃でもこれを凌ぎ、作動温度800℃では数倍(例、3倍またはそれ以上)も大きくなる。また、電解質を厚くすると、燃料電池の機械的強度や寿命が大幅に向上する。或いは、上記の5元素酸化物からなる電解質を厚さ約200μmの膜で用いれば、600℃ないし700℃という低温において、30μm厚のYSZ膜が1000℃で発揮するのと同等の出力密度を得ることができる。

【0034】また、一般式(b)で示される酸化物イオン伝導体は、高い酸化物イオン伝導性を示す温度範囲が広いので、SOFCの作動温度を広げることができる。例えば、コジェネレーションとして排ガスによるタービン発電を同時に行う場合には、1000℃前後の高い作動温度が好ましい。しかし、例えば600～700℃程度の低い作動温度でも、水蒸気或いはその他の排ガスによる発電を同時に行うことができるため、SOFCの発電効率をそれほど低下しない。このように作動温度が低くなると、SOFCの構造材料にステンレス鋼等の鉄鋼材料を使用でき、作動温度が1000℃前後の場合のNi-Cr合金やセラミックといった材料に比べて材料費が著しく低減するという利点もある。従来のYSZでは、このような低温で動作させるSOFCを構築することはできなかったが、本発明によればこのような低温作動型から高温作動型まで、使用環境に合

8

わせて多様なSOFCを構築することが可能となる。

【0035】さらに、電解質を上記の一般式(b)で示される5元素酸化物から構成すると、電解質と空気極の両方が同じペロブスカイト型酸化物材料から構成されることになる。これに対して、従来のSOFCでは電解質と空気極が結晶構造の異なる異種の材料から構成される[例えば、電解質がホタル石型のYSZで、空気極はペロブスカイト型のLa(Sr)CoO₃]。この場合には、原子レベルで微視的に見ると、電解質と空気極との界面に両層の材料が反応して生ずるごく薄い界面層が生成し、その界面抵抗による電圧損のために出力が低下する。電解質と空気極を同種の材料から構成することにより、界面層が生成したとしても界面抵抗が小さくなる。

【0036】界面抵抗の問題に加えて、電解質と空気極が異種の材料である場合には、両者の熱膨張率が異なるため、昇温時や降温時に加わる熱応力が大きくなる。この問題も、電解質と空気極を同種の材料から構成することにより著しく低減する。

【0037】上記の界面抵抗や熱応力は、電解質と空気極との間に、これらの2材料の中間の組成を持つ1または2以上の中間層を設けて、電解質から空気極に組成が徐々に変化するようにすると、さらに抑制することができる。

【0038】好ましい燃料極の材料は、(1)Mと、(2)一般式:Ca_{1-m}C_mO₃(式中、CはSm、Gd、YおよびCaの1種もしくは2種以上を意味し、m=0.05～0.4)で示される化合物とからなるものである。両者の割合は、(1):(2)の体積比で95:5～20:80の範囲内が好ましい。より好ましくはm値が0.1～0.3であり、(1):(2)の体積比が90:10～40:60である。

【0039】SOFCの構造は特に制限されず、円筒型でも平板型でもよく、また平板型の場合はスタック型と一体焼結型(モノリス型)のいずれでもよい。いずれの場合も、電解質層を空気極と燃料極とで挟んだ3層の積層体(電解質層は片面が空気極層に、他面が燃料極層に接する)が基本セル構造になる。電解質層はガス不透過性であり、空気極と燃料極の各層は、ガスが通過できるように多孔質である。円筒型の場合には、円筒の内部と外部に分けて燃料ガス(例、水素)と空気(または酸素)が別々に供給され、多数の円筒型セルがその外面の一部に設けたインターコネクタを介して接続される。平板型の場合には、燃料ガスと空気を別々に供給できる流路を設けた概ね平板型のインターコネクタを利用してガスが供給される。このインターコネクタを上記の3層の積層構造からなる平板型セルと交互に積み重ねて多層化される。

【0040】SOFCの電極反応で律速となる反応の1つは、次式で示される空気極での酸素のイオン化である:

$$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$

この反応は、空気極と電解質と空気の界面で起こる

(6)

特開2000-251533

9

10

め、この界面の面積が大きいほど反応量が多くなる。そのため、例えば、上記の3層構造物を平板ではなく、波型にすることがこれまでも行われてきた。

【0041】本発明の好適態様においては、図6に示すように、電解質層の両面に凹凸を形成し、この表面凹凸部に空気極または燃料極の材料を粒子状で付着させたセル構造を利用する。この場合、電解質層の本体部分はガス不透過性とする必要があるが、両面の表面に形成した凹凸部は多孔質であってもよい。この凹凸部の材料は、電解質と同じ材料（即ち、狭義の酸化物イオン伝導体）でもよいが、好ましくは電子-イオン混合伝導性を示す材料とする。例えば、空気極側の凹凸部を本発明に係る酸化物イオン混合伝導体材料から構成することができる。その場合、この凹凸部に付着させた個々の粒子は、従来の空気極材料のような、電子性電気伝導が支配的な材料から構成することが好ましい。

【0042】このような構造は、電解質層の表面にまずイオン-電子混合伝導体粒子を焼付け、次にさらにその表面により微細な電子伝導体粒子を付着させ、焼付けることによって形成することができる。或いは、単にイオン-電子混合伝導体粒子と電子伝導体粒子の混合物を電解質層の表面に付着させ、焼付けることによっても、一定の割合で同様の構造を実現することができる。

【0043】従来の空気極の材料は、 $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ といった電子性電気伝導が支配的な（イオン輸率の低い）電子伝導体であるため、空気中の酸素を酸化物イオンにイオン化しても、空気極材料の中を通過して電解質へ酸化物イオンを送り込むとができない。そのため、この空気極材料を使用する場合には、図6の空気極側の表面凹凸部は電解質材料から構成し、空気極材料はこの表面凹凸部に粒子状で付着させることになる。その場合の酸素のイオン化は、図7(a)に示すように、電解質層と空気極粒子と空気の3相の界面、即ち、電解質層と空気極粒子の接合面の外縁（円周）に沿った一次元的な領域でしか起こらない。その結果、空気極の分極が大きくなり、SOFCの出力の低下が起こる。また、酸化物イオンを取り込むために電解質層が空気と接している必要があるため、空気極が電解質層を完全に覆うことができず、付着量にも制限がある。従って、空気極の電子性電気伝導に依存する外部端子への電気的接続も不完全になり易い。或いは、十分な電気的接続を得るために、3相界面を粗に覆って空気極粒子同士をつなぐ導電材料の空隙に窒素架橋構造が必要となるが、その場合にはその空隙構造がガスの通過に対して抵抗となる。

【0044】これに対し、本発明の空気極の材料はイオン-電子混合伝導性を示すため、この材料それ自身が空気中の酸素を酸化物イオンにイオン化することができる。そのため、上述したように、図6の空気極側の表面凹凸部を、本発明の酸化物イオン混合伝導体から構成し、この凹凸部に付着させる個々の粒子を従来の電子伝

導体の空気極材料から構成することができる。その場合の酸素のイオン化は、図7(b)に示すように、混合伝導性材料の表面凹凸部と空気の2相の界面、即ち、この材料の外表面全体という二次元的領域で起こるため、イオン化効率が飛躍的に増大し、空気極の分極が防止できるため、SOFCの出力が向上する。イオン化により生成した酸化物イオンは、この混合伝導性空気極材料の酸化物イオン伝導性により空気極材料を伝わって電解質に流れる。また、この表面凹凸部を構成する酸化物イオン混合伝導体は電子性電気伝導も可能であり、外部端子に電気を流すことができるが、それを助けるために電子伝導体の粒子を空気極側の凹凸部の表面に付着させる。

【0045】燃料極は、上記のように、Niとセリア系材料（ $\text{Ca}, \text{C}, \text{O}_2$ ）から構成することが好ましい。この場合も、酸化物イオン混合伝導体であるセリア系材料が燃料極側の表面凹凸部を構成し、その表面の個々の粒子を電子伝導体であるNiから構成する。この構成により、上述した空気極の場合と同様に、二次元的な領域で H_2 への酸化物イオンの受渡しが行われ、やはり H_2O 生成反応の効率が著しく向上する。

【0046】本発明の酸化物イオン混合伝導体は、ガス分離膜としても使用できる。このガス分離膜の両側に酸素ガス濃度が異なる2種類のガスを接触させると、濃度勾配のために高濃度側から低濃度側に向かって酸化物イオンが膜の内部を移動すると同時に、反対方向に電子が流れる。その結果、酸素が1方向に流れるので、酸素分離膜として機能する。このガス分離膜は、酸化物イオンの流れを電気的に補償する電子が流れることで機能する。そのため、酸化物イオン伝導性に加えて、電子性電気伝導も示す必要があり、酸化物イオン混合伝導体材料が特に適しているのである。

【0047】このガス分離膜は、酸素ばかりでなく、例えば、水や NO_x の分解にも使用できる。水の場合、分離膜の表面で酸素イオンと水素に分解すると、膜の両側で酸素イオン濃度に差ができ、これが駆動力となって酸化物イオンの流れができ、水素は流れずに残るので、水から水素を製造することができる。 NO_x の場合も、分解して NO_x が無害化され、窒素と酸素に分離される。

【0048】本発明の酸化物イオン混合伝導体はさらに、固体電解質型ガスセンサーの電極、ガス放電型表示パネルの陰極、固体電解質型排ガス浄化用素子、薄膜キャパシタの薄膜電極等の用途にも有用である。

【0049】固体電解質型ガスセンサーは、両面に電極を設けた固体電解質層から構成され、この固体電解質層の両面にガスの濃度差がある場合に生ずるイオン拡散による起電力または電流を電極で測定するものであり、例えば、特開平4-298240号公報に記載されているように構成することができる。上記公報では、電極層を、一般式： $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AO}_3$ （AはCo, Cu, Fe, Mn, Niの1種もしくは2種以上）を有するペロブスカイト型酸化物 0.1

11

～50wt%、好ましくは0.5～30wt%と残部が白金からなる組成物から形成しているが、このペロブスカイト型酸化物の代わりに本発明の一般式(a)で示される材料を用いて、上記公報と同様にしてガスセンサーを作製することができる。本発明では、ペロブスカイト型酸化物の電気伝導率が高いので、導電性確保に必要な高価な白金の含有量を低下させることが可能である。

【0050】既存の多くのガスセンサーの電極に使用されているペロブスカイト型酸化物材料のイオン輸率は0.1程度であって、本発明の材料と比較して非常に低く、電子伝導体に近いものである。これに対し、本発明の一般式(a)で示されるペロブスカイト型酸化物材料はイオン輸率が高いので、ガスセンサーの電極材料として好適である。なお、固体電解質としては、従来より一般的に使用されているYSZ等に代えて、SOFCの電解質と同様に、上記一般式(b)で示されるペロブスカイト型酸化物を使用してもよい。

【0051】ガス放電型表示パネルは、ガス放電を利用した発光表示装置であり、それぞれ陰極または陽極を設けた2枚のガラス板を陰極と陽極が対向するように離間して配置し、その中の閉鎖空間でガス放電させるものである。特開平4-366523号および5-74352号各公報に開示されているように、陰極材料として、ペロブスカイト型酸化物導電体と、これより高抵抗の材料との混合物を使用することができる。この陰極材料のペロブスカイト型酸化物として本発明の一般式(a)で示される材料を用いる以外は、上記公報の記載に準じて、ガス放電型表示パネルを作製することができる。

【0052】固体電解質型排ガス浄化用素子は、特開平9-299749号に開示されている。この素子は、固体電解質層の両面に電極を形成し、さらにカソード電極の上にペロブスカイト型酸化物の薄膜を形成した構造を有する。このペロブスカイト型酸化物の薄膜を本発明の一般式(a)で示される材料から形成する点を除いて、上記公報と同様にして排ガス浄化用素子を作製することができる。

【0053】本発明の一般式(a)で示される材料は、イオン輸率が高いため、カソード電極表面上においてイオン化がさらに促進される。そのため、公知材料に比べてより高性能の固体電解質型排ガス浄化用素子を作製することができる。なお、固体電解質層としては、一般的なYSZ等に代えて、上記一般式(b)で示されるペロブスカイト型酸化物を使用してもよい。

【0054】薄膜キャパシタは、誘電体膜（一般にペロブスカイト型材料からなる）の上下を薄膜電極で挟んだ構造を持つ。この2つの薄膜電極の少なくとも一方をペロブスカイト型導電性材料で構成することが、特開平9-139480号公報に開示されている。少なくとも一方の薄膜電極を、本発明の材料から構成する点を除いて、上記公報に記載のようにして、薄膜キャパシタを作製するこ

(7)

特開2000-251533

12

とができる。なお、上記公報には、本発明の一般式(a)で示される材料を薄膜電極に使用することは具体的には示されていない。

【0055】

【実施例】（参考例1） La_2O_3 、 SrO 、 Fe_2O_3 の各粉末（いずれも純度99%以上）を、所定組成を生ずる割合で混合し、混合粉末を空气中1100℃で6時間予備焼成した。予備焼成した混合物を粉砕し、静水圧プレスにより厚み0.5 mm、直径15 mmのディスク状に圧縮成形し、成形体を空气中1500℃で3時間焼成して、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ で示される組成を持つ焼結体を得た。得られた焼結体の結晶構造をX線回折により調べたところ、ペロブスカイト型結晶構造を示し、別の相は認められなかった。

【0056】この焼結体の電気伝導率を、ディスク形の焼結体から切断した直方体試料に、電極となる白金ペーストを塗布した後、白金線を接続して950～1200℃で10～60分間焼き付け、酸素分圧と温度を制御できる装置内で酸素分圧 10^{-1} atmおよび温度800℃にて、直流四端子または交流二端子法で抵抗値を測定することにより求めた。酸素分圧の調整は、 O_2 - N_2 、 O_2 - CO_2 、 H_2 - H_2O 混合ガスを用いて行い、酸素分圧はYSZ酸素センサーにより測定した。測定結果は図1に示した通りであり、Srの添加により電気伝導率が著しく増大することがわかる。

【0057】上記焼結体のイオン輸率を、仕切りにより試料の両端の雰囲気の一は酸素、他方は水素にして、酸素濃淡電池である H_2 - O_2 電池を作製し、この電池の起電力を800℃で測定すると共に、同条件の理論起電力をネルンスト式から算出し、起電力の測定値/理論値の比として求めた。こうして求めたイオン輸率は図2に示した通りである。上で既に説明したように、x値が0.5以下であるとイオン輸率が0.1以上となり、酸化物イオン混合伝導体となることがわかる。

【0058】（実施例1）参考例1と同様にして、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$ （MはMn、Cr、Al、Co、Ni、Ga、Cd、Ag）で示される焼結体を作製した。得られた焼結体の結晶構造をX線回折により調べたところ、ペロブスカイト型結晶構造を示し、別の相は認められなかった。

【0059】この酸化物焼結体の電気伝導率を参考例1と同様にして同条件で測定した結果を図3に示す。本発明に従って、MがMn、Cr、AlまたはGaである材料は、少量のM元素の添加で電気伝導率を著しく向上させることができることがわかる。

【0060】（実施例2）実施例1と同様にして、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$ （MはMn、Cr、Al、Co、Ni、Ga、Cd、Ag、原料としては各金属の純度99%以上の酸化物を使用）で示される焼結体を作製した。この酸化物焼結体の電気伝導率を参考例1と同様にして、酸素分圧 10^{-1} atmで温度を変化させて測定した結果を、温度の逆数との関係（アレニウスプロット）として図4に示す。本

13

発明の材料は、電気伝導率の温度依存性が非常に小さく、温度が変化してもほぼ一定した電気伝導率を示すことがわかる。

【0061】また、この材料のイオン輸率を参考例1と同様にして測定した結果を図5に示す。イオン輸率は温度により変化するが、500~600℃以上の温度でイオン輸率が0.1以上の酸化物イオン混合伝導体となることがわかる。

【0062】

【発明の効果】電子性電気伝導と酸化物イオンによるイオン性電気伝導の両方を示す本発明に係る酸化物イオン混合伝導体は、600℃以下から1000℃以上に及ぶ広い温度範囲で、ほぼ一定した高い電気伝導率を示し、この温度範囲でイオン輸率 0.1~0.3の酸化物イオン混合伝導体として挙動する。

【0063】この酸化物イオン混合伝導体は、固体酸化物型燃料電池の空気極材料として有用であり、それによりこの種の燃料電池の作製コストの低減と性能向上が可能となる。また、この材料は、空気分離膜等のガス分離膜として有用であり、さらには固体電解質型ガスセンサー、ガス放電型表示パネル、固体電解質型排ガス浄化*

(8)

特開2000-251533

14

*素子等にも電極材料などとして使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ で示されるペロブスカイト型酸化物のx値と電気伝導率との関係を示すグラフである。

【図2】 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ で示されるペロブスカイト型酸化物のx値とイオン輸率との関係を示すグラフである。

【図3】 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ で示されるペロブスカイト型酸化物のy値と電気伝導率との関係を示すグラフである。

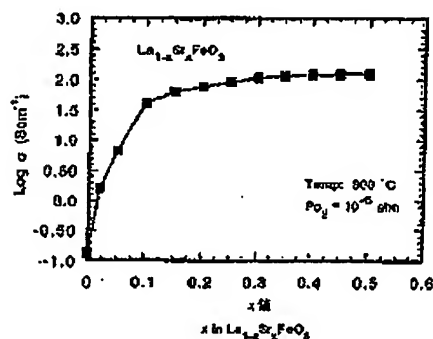
【図4】 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ で示されるペロブスカイト型酸化物の電気伝導率と温度の数の関係を示すグラフである。

【図5】 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ で示されるペロブスカイト型酸化物のイオン輸率と温度との関係を示すグラフである。

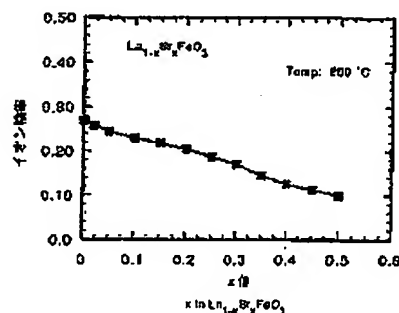
【図6】表面凹凸を設けた固体酸化物型燃料電池のセル構造の模式的断面図である。

【図7】上記セル構造の電解質層と空気極の界面を示す説明図である。

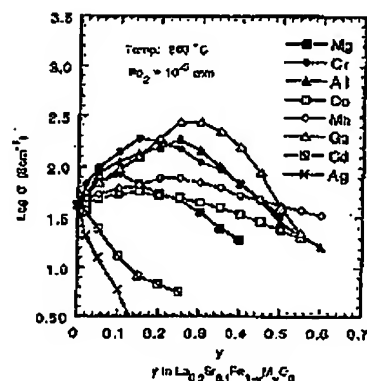
【図1】



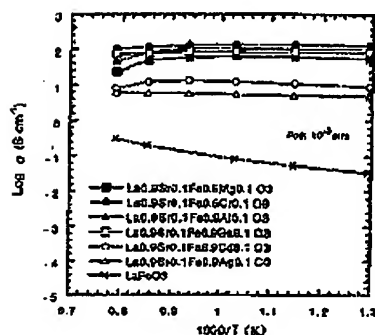
【図2】



【図3】



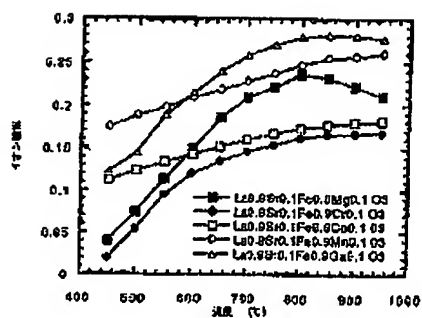
【図4】



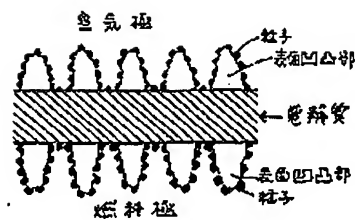
(9)

特開2000-251533

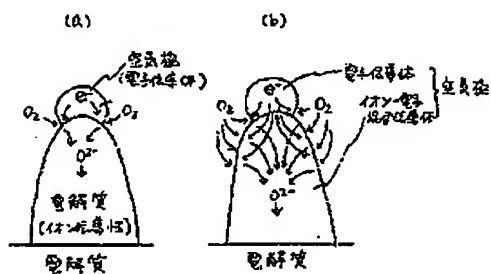
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

フーワード (参考)

H 0 1 J 17/05

G 0 1 N 27/58

A

H 0 1 M 4/85

H 0 1 G 4/06

1 0 2

F ターム (参考) 4D006 GA41 MA02 MA03 MA31 MA40

MB07 MB15 MB17 MC03X

MC84 NA39 PA01 PB17 PB19

PB62 PC01 PC38 PC80

5C040 GB08 GC18 JA22 KA04 KB02

KB08 KB11 KB17 KB28 MA10

5E082 BC15 EE05 EE11 EE27 FG03

5G301 CA02 CA12 CA14 CA15 CA30

CD01 CD02 CD04 CD10

5H018 AA01 AA06 AS03 EE13